

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-302456

(43)Date of publication of application : 25.11.1997

(51)Int.Cl. C23C 8/22

(21)Application number : 09-081927

(71)Applicant : DAIDO HOXAN INC

(22)Date of filing : 13.03.1997

(72)Inventor : KITANO KENZO

AOKI KANJI

YOKOYAMA TOSHIKO

HAYASHIDA TADASHI

TAWARA MASAOKI

(30)Priority

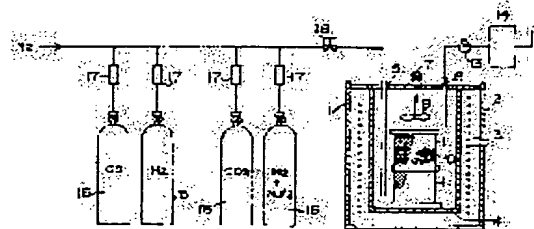
Priority number : 08 57900 Priority date : 14.03.1996 Priority country : JP

## (54) HIGH CORROSION RESISTANT METALLIC PRODUCT AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a product having high corrosion resistance to acid, seawater, chemicals or the like by subjecting an austenitic stainless steel product to fluoriding treatment while being heated and infiltrating carbon atoms therein to form a concentrated layer of carbon to a specified depth.

**SOLUTION:** An austenitic stainless steel product is charged to a muffle furnace 1, gaseous fluorine such as NF<sub>3</sub> is introduced therein, and it is subjected to fluoriding treatment while being heated. Next, the gas is drawn out of an exhaust tube 6 by the operation of a vacuum pump, which is made nonpoisonous in an exhaust gas treating device 14 and is released to the outside. Then, a carburizing gas is introduced into the muffle furnace 1, and infiltrating treatment of carbon is executed at 400 to 500° C to form a concentrated layer of carbon on the surface layer of a depth of about 5 to 50  $\mu$ m from the surface of the stainless steel. After that, the gas is exhausted. The maximum carbon concn. of the concentrated layer of carbon is preferably regulated to 1.2 to 2.6wt.%. The austenitic stainless steel preferably contains molybdenum. Moreover, the topmost surface layer is preferably removed after the infiltrating treatment.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

19.09.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

**WEST****End of Result Set**

Generate Collection

Print

L9: Entry 1 of 1

File: DWPI

Oct 2, 2001

DERWENT-ACC-NO: 1998-059564  
DERWENT-WEEK: 200164  
COPYRIGHT 2002 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: High corrosion resistant metal product for manufacturing e.g. shaft, bearing, spring impeller and valve - has corrosion resistant austenitic stainless steel as base metal on which surface hardening layer of specific thickness is formed by osmosis of carbon atoms

PATENT-ASSIGNEE: DAIDO HOXAN INC (DAOX)

PRIORITY-DATA: 1996JP-0057900 (March 14, 1996)

## PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 3213254 B2	October 2, 2001		012	C23C008/22
JP <u>09302456</u> A	November 25, 1997		012	C23C008/22

## APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP 3213254B2	March 13, 1997	1997JP-0081927	
JP 3213254B2		JP 9302456	Previous Publ.
JP 09302456A	March 13, 1997	1997JP-0081927	

INT-CL (IPC): C23 C 8/22

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 09302456A

## BASIC-ABSTRACT:

The product includes austenitic stainless steel with more corrosion resistance than ordinary stainless steel as base metal. A carbonaceous surface hardening layer of 5-50 micron thickness is formed by osmosis of carbon atoms.

USE - For fasteners such as bolt, nut, screw and in fields like food processing, chemical processing and semiconductor.

ADVANTAGE - Excels in acid resistance, chemical resistance and sea water proof properties.

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 09302456A

## EQUIVALENT-ABSTRACTS:

CHOSEN-DRAWING: Dwg.1/11

DERWENT-CLASS: L03 M13

CPI-CODES: L04-D; M13-D;

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-302456

(43) 公開日 平成9年(1997)11月25日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

C 2 3 C 8/22

識別記号

庁内整理番号

F I

C 2 3 C 8/22

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数9 F D (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平9-81927

(22) 出願日 平成9年(1997)3月13日

(31) 優先権主張番号 特願平8-57900

(32) 優先日 平8(1996)3月14日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000126115

大同ほくさん株式会社

北海道札幌市中央区北3条西1丁目2番地

(72) 発明者 北野 憲三

兵庫県尼崎市中浜町1番8号 大同ほくさん株式会社尼崎工場内

(72) 発明者 青木 寛治

兵庫県尼崎市中浜町1番8号 大同ほくさん株式会社尼崎工場内

(72) 発明者 横山 とし子

兵庫県尼崎市中浜町1番8号 大同ほくさん株式会社尼崎工場内

(74) 代理人 弁理士 西藤 征彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高耐蝕性金属製品およびその製法

(57) 【要約】

【課題】基本組成に近い安価な汎用型のステンレスを使用し、その表面に炭素の濃化層を形成させることにより優れた耐蝕性を有し、しかも安価な、高耐蝕性金属製品オーステナイト系その製法を提供する。

【解決手段】母材が、オーステナイト相を呈するオーステナイト系ステンレスからなり、表面の不働態皮膜直下の5〜50μmの深さの表面層が、炭素原子の浸透によって、炭素の濃化層に形成されるようにしている。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 母材が、オーステナイト相を呈するオーステナイト系ステンレスからなり、表面の不働態皮膜直下の5～50μmの深さの表面層が、炭素原子の浸透によって、炭素の濃化層に形成されたことを特徴とする高耐蝕性金属製品。

【請求項2】 オーステナイト系ステンレスが、モリブデンを含有するオーステナイト系ステンレスである請求項1記載の高耐蝕性金属製品。

【請求項3】 濃化層が、クロム炭化物が存在しないオーステナイト相から形成されている請求項1または2記載の高耐蝕性金属製品。

【請求項4】 濃化層の最大炭素濃度が1.2～2.6重量%である請求項3記載の高耐蝕性金属製品。

【請求項5】 母材がオーステナイト相を呈するオーステナイト系ステンレス製品を、フッ素系ガス雰囲気下で加熱状態で保持し、ついで、400℃～500℃の温度で炭素原子の浸透処理を行い、表面から5～50μmの深さの表面層に炭素の濃化層を形成させることを特徴とする高耐蝕性金属製品の製法。

【請求項6】 フッ素系ガス雰囲気下における加熱が300～500℃である請求項5記載の高耐蝕性金属製品の製法。

【請求項7】 炭素原子の浸透処理ののち最表面層を除去する仕上げ処理を行う請求項5または6記載の高耐蝕性金属製品の製法。

【請求項8】 仕上げ処理が、酸洗処理である請求項7記載の高耐蝕性金属製品の製法。

【請求項9】 フッ素系ガス雰囲気下における加熱保持後、雰囲気中にNH<sub>3</sub>ガスを添加して加熱保持したのち、炭素原子の浸透処理を行う請求項5～8のいずれか一項に記載の高耐蝕性金属製品の製法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、機械的性質と、高度の耐蝕性を有する高耐蝕性金属製品およびその製法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来から、耐蝕性が重視される分野に使用されるオーステナイト系ステンレスは、鉄を基材としてクロムを18重量%、ニッケルを8重量%含有させた基本組成のものであり、一般に「18-8ステンレス」と呼ばれているものである。また、この18-8ステンレスに、1～3重量%のモリブデンを含有させたオーステナイト系ステンレスも汎用鋼種として多用されている。

【0003】これらの汎用型のオーステナイト系ステンレスとしては、JISにおいて、SUS304、SUS316等、用途や特性に合わせて多くの鋼種が規格化されている。これらのなかでもSUS304は、最も多用

される代表的な汎用鋼種であるが、使用される環境によっては耐蝕性が不十分な場合がある。例えば、有機、無機の酸や塩類、薬品類、海水、ハロゲンガス、SO<sub>2</sub>等による強い腐食性環境下では、上記SUS304等の18-8ステンレスを用いた金属製品では腐食されてしまい、安定した使用ができない。そこで、上記のような腐食性環境下においては、上記基本組成の18-8ステンレスにモリブデンを3～7重量%まで多量に含有させた高耐蝕性向ステンレス鋼が用いられることがある。つまり、これら高耐蝕性向ステンレス鋼は、モリブデンの添加により、ステンレスの耐蝕性機能の源である不働態皮膜が強化されるものと考えられ、海水や硫酸等の腐食性環境用としては、モリブデンを5～7重量%まで含有させた鋼種も開発されている。ところが、上記モリブデンはフェライト安定化元素であり、多量に添加すると、オーステナイト系ステンレスのオーステナイト相を安定化させるために、オーステナイト安定化元素であるニッケルや銅、窒素(N)等を多量に添加させなければならない。さらに、上記のような強い腐食性環境下では、オーステナイト系ステンレス以外の金属材料として、26Cr-4Mo、29Cr-4Mo-2Ni等の高クロム含有フェライト系ステンレスや、ハステロイ、モネル等のニッケル基合金材料やチタン合金材料が用いられ、あるいは、プラスチック材料、セラミック材料等の非金属材料等が用いられている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記高耐蝕性向ステンレス鋼は、添加元素が増加することからくる原料コストや製鋼コストが高くなるだけでなく、市場流通性も低いことから、材料自体が高価なものになる。しかも、難加工性で溶接性も悪いことから量産性にも劣り、成形加工、溶接等の加工コストも高くなり、上記高耐蝕性向ステンレス鋼を原料とした金属製品は、上記SUS304等の汎用鋼種を使用したものと比べてはるかに割高となる。また、ニッケル基合金材料やチタン合金材料では、上記高耐蝕性向ステンレスよりもさらに材料コスト、加工コストが高くなる。また、樹脂材料、セラミック材料等の非金属材料を用いる場合には、機械的強度等の信頼性の面で金属材料に劣り、適用範囲が限定されているのが現状である。

【0005】本発明は、このような事情に鑑みなされたもので、基本組成に近い安価な汎用型のステンレスを使用し、その表面に炭素の濃化層を形成させることにより、酸、海水、薬品等に対して優れた耐蝕性を有し、しかも安価な、高耐蝕性金属製品およびその製法の提供をその目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するため、本発明の高耐蝕性金属製品は、母材が、オーステナイト相を呈するオーステナイト系ステンレスからなり、

表面の不働態皮膜直下の5〜50 $\mu$ mの深さの表面層が、炭素原子の浸透によって、炭素の濃化層に形成されたことを第1の要旨とする。

【0007】また、本発明の高耐蝕性金属製品の製法は、母材がオーステナイト相を呈するオーステナイト系ステンレス製品を、フッ素系ガス雰囲気下で加熱状態で保持し、ついで、400℃〜500℃の温度で炭素原子の浸透処理を行い、表面から5〜50 $\mu$ mの深さの表面層に炭素の濃化層を形成させることを第2の要旨とする。

【0008】本発明者らは、強い腐食性環境下での使用に耐える安価な金属製品を得ることを目的として一連の研究を重ねる過程で、汎用されている安価なオーステナイト系ステンレスに対して表面処理を施すことにより、その耐蝕性をさらに向上させることができるのではないかと想起し、オーステナイト系ステンレスに対する表面処理に関して種々実験を繰り返した。その結果、オーステナイト系ステンレスを母材とした金属製品を、400〜500℃に加熱した状態で外部から炭素を拡散浸透させ、表面に炭素の濃化層を形成させることにより、この濃化層が、母材であるオーステナイト系ステンレスよりもはるかに良好な耐蝕性を示し、これによって得られた金属製品が強い腐食環境下においても安定して使用できるようになることを突き止め、本発明に到達した。

【0009】すなわち、本発明は、オーステナイト系ステンレスがオーステナイト相を呈するうえで最小限のニッケル、クロムあるいはモリブデンを含有する基本組成の安価な汎用型ステンレスを使用し、この汎用型ステンレスを加工して得られた金属製品の表面に炭素を浸透させたものであり、これにより、厳しい腐食環境下であっても良好な耐蝕性を発揮し、しかも汎用鋼種を用いることから安価な金属製品が得られるのである。

【0010】

【発明の実施の形態】つぎに、本発明の実施の形態について詳しく説明する。

【0011】本発明は、汎用型のオーステナイト系ステンレスを利用し、このオーステナイト系ステンレスが所定の製品形状に加工され、その状態で母材がオーステナイト相を呈する金属製品に対して、表面処理により炭素を浸透させ、表面の不働態皮膜直下の表面層に炭素の濃化層を形成させたものである。

【0012】本発明で使用するオーステナイト系ステンレスとしては、オーステナイト相を呈したステンレスであれば、特に限定されるものではなく、例えば、JISに規定されるSUS302、SUS302E、SUS202、SUS301、SUS201、SUS301J1、SUS631、SUS632、SUS303、SUS303Se、SUS304、SUS304L、SUS304LN、SUS321、SUS347、SUS304N1、SUS304N2、SUS316、SUS31

6N、SUS316L、SUS316LN、SUS317、SUS317L、SUS317J1、SUS316J1、SUS316J1L、SUS305、SUS305J1、SUS384、SUS385、SUS309、SUS309S、SUS310、SUS310S、SUS330、SUS302B、XM15J1、SUS308、SUS308L等各種のものが用いられる。

【0013】これらのなかでも、SUS301系やSUS304は、固溶化状態ではオーステナイト相を呈するが、冷間加工が進むに従って、フェライトが生成しやすくなり、耐蝕性が劣化する場合がある。特に、SUS301系はこの傾向が著しい。したがって、SUS304系の材料の場合には、SUS304N1、SUS304N2等の窒素(N)、マンガン(Mn)、銅(Cu)等の元素が添加された鋼種の方が適している。ただし、SUS304であっても、加工程度の低いものは、フェライトの生成がないため、本発明に好適に用いられる。また、モリブデンを含有するSUS316は、もともと耐蝕性の向上を主眼におかれたもので母材自体の耐蝕性もSUS304よりは良く、しかも比較的オーステナイト相が安定であるため、本発明に好適に用いられる。

【0014】すなわち、本発明で使用するオーステナイト系ステンレスとしては、最小限のニッケル、クロム、モリブデンを含有し、常温においてフェライトの生成がなく完全にオーステナイト相を呈していればよい。また、常温での加工によってもフェライトの生成がない安定型のオーステナイト系ステンレスであれば、より好ましい。また、加工によってフェライトが析出したオーステナイト系ステンレスであっても、固溶化処理等により、完全にオーステナイト相を呈するようにすれば、本発明の母材として使用することができる。

【0015】本発明は、上記オーステナイト相を呈するオーステナイト系ステンレスを母材とし、所望の製品形状に加工したのち、炭素を浸透させて炭素の濃化層を形成させる。

【0016】上記炭素の濃化層は、製品の表面から、5〜50 $\mu$ mの厚さに設定するのが好ましく、20〜30 $\mu$ mであれば一層好ましい。すなわち、5 $\mu$ m未満では良好な耐蝕性を得るのに不充分であり、50 $\mu$ mを超えると、処理時間が長くなってコスト的に不利になるからである。

【0017】上記濃化層において、浸透した炭素原子は、母材であるオーステナイト系ステンレス(面心立方格子である)の組織中で、上記面心立方格子の隙間に侵入型に固溶している。すなわち、本発明においては、上記炭素原子は、母材中のクロムや鉄と化合して鉄炭化物やクロム炭化物を生成することがない。したがって、上記濃化層は、炭素原子が侵入固溶したオーステナイト相を保っているのである。上記濃化層により、オーステナイト系ステンレスの耐蝕性が格段に向上するものと考え

られる。

【0018】上記のようなクロム炭化物粒子が存在しないオーステナイト相とは、金属材料の結晶構造解析に一般的に使用されるX線回折計(X-Ray Diffraction meter)によって、 $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ 、 $\text{Cr}_7\text{C}_3$ 、 $\text{Cr}_3\text{C}_2$  結晶質の炭化物が確認できないオーステナイト相をいう。すなわち、オーステナイト系ステンレスの基相であるオーステナイト相( $\gamma$ -相)は、その結晶構造が面心立方格子で格子定数が $a=3.59\text{Å}$ であることから、X線回折により特定の回折ピークが得られる。これに対し、 $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  は、同じ面心立方格子であっても、格子定数が $a=10.6\text{Å}$ であり、 $\text{Cr}_7\text{C}_3$  は、三方晶で格子定数が $a=14.0\text{Å}$ 、 $c=4.53\text{Å}$ であり、 $\text{Cr}_3\text{C}_2$  は、斜方晶で格子定数が $a=5.53\text{Å}$ 、 $b=2.821\text{Å}$ 、 $c=11.49\text{Å}$ である。このため、これらのクロム炭化物は、上記オーステナイト相とは、結晶構造や格子定数が異なり、上記オーステナイト相で得られる回折ピークとは異なる回折ピークを生じる。したがって、浸透層にクロム炭化物が存在すると、X線回折によってオーステナイト相単相の場合には見られないクロム炭化物のピークが現出することになる。一方、本発明における炭素の濃化層は、クロム炭化物が存在せず、炭素原子が侵入固溶して母相のオーステナイト相の格子が等方に歪み膨張したオーステナイト相となっていることから、X線回折によってもクロム炭化物のピークが現れない。

【0019】従来から、金属表面上記のような炭素の濃化層を形成させる場合には、炭素鋼や肌焼鋼を、鋼の $A_1$  変態点( $727^\circ\text{C}$ )以上の温度で浸炭性のガス雰囲気中に保持して炭素を拡散浸透させ、表面から約 $0.5\sim 3\text{mm}$ の深さの浸炭硬化層を形成させる、いわゆる浸炭処理が行われている。しかしながら、耐蝕性を重視するオーステナイト系ステンレスに対しては、上記のような高温で浸炭処理を行うと、耐蝕性ははなはだしく低下するうえ材料強度も低下することから、行われることはなかった。このように、オーステナイト系ステンレスに対して浸炭処理を行うことにより母材の耐蝕性が劣化する原因としては、高温で炭素原子を拡散浸透させることで、母材中のクロムと浸透した炭素が反応し、 $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ 、 $\text{Cr}_7\text{C}_3$ 、 $\text{Cr}_3\text{C}_2$  等のクロム炭化物が結晶粒界や転位等の欠陥部分に析出し、母材中の固溶クロムが消費され、耐蝕性の向上に寄与する固溶クロム濃度が大幅に低下するためと考えられている。

【0020】これに対し、本発明では、炭素を浸透させる際の温度が $400\sim 500^\circ\text{C}$ と、上記一般の浸炭温度領域よりはるかに低いことから、炭素濃化層は、結晶質のクロム炭化物が形成されることがなく、クロム炭化物が存在しないオーステナイト相から形成されるため、固溶クロムが炭化物の生成に消費されず、耐蝕性が低下することがない。それだけでなく、本発明の高耐蝕性金属

製品の炭素の濃化層は、母材であるオーステナイト系ステンレスよりも格段に優れた耐蝕性を発揮するのである。

【0021】このように、本発明の高耐蝕性金属製品の炭素の濃化層が、母材であるオーステナイト系ステンレスよりも優れた耐蝕性を示す理由については、現状では明確ではないが、つぎの二つの理由によるものと推測される。すなわち、まず第一に、炭素が高濃度に固溶したことによって、最表面に形成される不働態皮膜直下の金属組織の均等化が進み、不働態皮膜の不働態化機能を強化させたものと推測される。そして、第二に、表層部に高濃度のCバンドが形成されているため、金属イオンの拡散バリアーが形成されているものと推測される。

【0022】ここで、本発明において不働態皮膜とは、ステンレス鋼の最表面に形成される、酸化クロム( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )を主体とする金属酸化物で形成された薄い表面層をいう。

【0023】上記炭素の濃化層における炭素濃度は、EPMAによる線分析および面分析によって測定することができる。図9～図11に、SUS316材を $480^\circ\text{C}$ で16時間炭素原子の浸透処理したもの(a)、 $450^\circ\text{C}$ で浸透処理後酸洗処理したもの(b)、および $600^\circ\text{C}$ で浸炭処理したもの(c)の濃化層中の炭素濃度のEPMA分析結果を示す。本発明における代表的な温度範囲である $480^\circ\text{C}$ で浸透処理したもの(a)〔図9〕および $450^\circ\text{C}$ で浸透処理したもの(b)〔図10〕では、最大炭素濃度は、 $1.8\sim 2.0$ 重量%にも達している。これに対し、 $600^\circ\text{C}$ で浸炭処理したもの(c)〔図11〕においては、最大炭素濃度が $1.03$ 重量%程度と低い(最表面のピークは付着物を感知したものである)。このように、本発明では、濃化層の炭素濃度が非常に高いことが特徴であり、高硬度の濃化層が形成される一因となっている。なお、本発明において、形成される濃化層において、炭素濃度が最大になるところは、図9～図11のEPMA分析結果からも明らかなように最表面である。

【0024】この表面の最大炭素濃度は、浸透処理の際の雰囲気ガスのカーボンポテンシャルによって変化するが、本発明で好適に実施される温度領域である $400\sim 500^\circ\text{C}$ での処理によって形成される濃化層では、最大で $1.2\sim 2.6$ 重量%に達することがわかっている。この数値は、 $1100^\circ\text{C}$ における純鉄のオーステナイト相への炭素の固溶限度である $1.7$ 重量%よりも高い数値を示している。なお、一般に、クロムを多量に含有するステンレスを $600^\circ\text{C}$ 以上で浸炭した場合に形成される浸炭層中の炭素濃度も、最大 $1.5\%$ 以上になる場合があるが、この場合の炭素は、全て上述の $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ 等の炭化物として析出し、本発明の場合のようにオーステナイト相の格子中に固溶した状態ではほとんど存在しないことが文献的に知られている。一例として、本発明者

らがSUS316ステンレス材に600℃で浸炭処理したときのX線回折データと、このときの格子定数を図8に示す。図から明らかなように、600℃で浸炭処理したステンレス材には、 $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  のピークが現れていることがわかる。

【0025】つぎに、オーステナイト系ステンレスからなる金属製品の表面に上述のような炭素の濃化層を形成させ、本発明の高耐蝕性金属製品を製造する方法について説明する。

【0026】本発明の高耐蝕性金属製品は、例えば、図1に示すマッフル炉で炭素原子を浸透させることが行われる。図1において、1はマッフル炉、2はその外殻、3はヒータ、4は内容器、5はガス導入管、6は排気管、7はモーター、8はファン、11は金網製のかご、13は真空ポンプ、14は排ガス処理装置、15、16はポンペ、17は流量計、18はバルブである。

【0027】上記マッフル炉1内において、オーステナイト系ステンレスから形成された金属製品に炭素の濃化層を形成させる場合には、まずフッ化処理を行い、ついで炭素原子の浸透処理を行うのである。すなわち、上記マッフル炉1内に、オーステナイト系ステンレス製品10を入れ、ポンペ16を流路に接続し、 $\text{NF}_3$  等のフッ素系ガスを上記マッフル炉1内に導入して加熱しながらフッ化処理を行う。ついで、排気管6からそのガスを真空ポンプ13の作用で引き出し、排ガス処理装置14内で無毒化して外部に放出する。つぎに、ポンペ15を流路に接続しマッフル炉1内に浸炭性ガスを導入して加熱し、炭素の浸透処理を行う。そののち、排気管6、排ガス処理装置14を経由してガスを外部に排出する。この一連の作業により母材のオーステナイト相に炭素原子が浸透し、炭素の濃化層が形成されるのである。

【0028】より詳しく説明すると、まず、オーステナイト系ステンレスを所望の製品形状に成形し、このオーステナイト系ステンレス製品を上記マッフル炉1に装入し、窒素雰囲気下で300～400℃に加熱する。その後、 $\text{NF}_3$  等のフッ素系ガスを炉内に導入し、その状態で10～30分間保持してオーステナイト系ステンレス製品の表面をフッ化させ、表面の不動態皮膜を一旦破壊して製品表面を活性化させる（以上、フッ化処理）。このように、オーステナイト系ステンレス製品をフッ素系ガス雰囲気下で処理することにより、オーステナイト系ステンレス製品の表面に形成された、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  を含む不動態皮膜がフッ化膜に変化する。このフッ化膜は、上記不動態皮膜に比べ、炭素原子の浸透を容易にすると予想され、オーステナイト系ステンレスの表面は、上記フッ化処理によって炭素原子の浸透の容易な表面状態になるものと推測される。

【0029】上記フッ化処理に用いられるフッ素系ガスとしては、上記 $\text{NF}_3$  に限定されず、 $\text{F}_2$ 、 $\text{HF}$ 、 $\text{BF}_3$ 、 $\text{CF}_4$ 、 $\text{SF}_6$ 、 $\text{ClF}_3$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$ 、 $\text{WF}_6$ 、 $\text{C}$

$\text{HF}_3$ 、 $\text{SiF}_4$ 等からなるフッ素化合物ガスがあげられ、これらは、単独でもしくは2種以上併せて使用される。また、これらのガス以外に、分子内にフッ素(F)を含む他のフッ素系ガスも上記フッ素系ガスとして用いることができる。また、このようなフッ素化合物ガスを熱分解装置で熱分解させて生成させた $\text{F}_2$ ガスや、あらかじめ作られた $\text{F}_2$ ガスも上記フッ素系ガスとして用いることができる。このようなフッ素化合物ガスと $\text{F}_2$ ガスとは、場合によって混合使用される。そして、上記フッ素化合物ガス、 $\text{F}_2$ ガス等のフッ素系ガスは、そのみで用いることもできるが、通常は $\text{N}_2$ ガス等の不活性ガスで希釈されて使用される。このような希釈されたガスにおけるフッ素系ガス自身の濃度は、容量基準で、例えば、10000～100000ppmであり、好ましくは20000～70000ppm、より好ましくは、30000～50000ppmである。このフッ素系ガスとして最も実用性を備えているのは上述した $\text{NF}_3$ である。この $\text{NF}_3$ は、常温でガス状であり、化学的安定性が高く取扱いが容易であることから、安全性、操作性、使用効率等の点で有利だからである。

【0030】フッ化処理温度は、300～400℃が最適であるが、フッ素系ガスの使用効率が多少悪化することを考慮に入れなければ、400～500℃であっても特に不都合はない。

【0031】ついで、上記フッ化処理ののち、フッ素系ガスを止め、さらに450～480℃まで炉内を昇温し、浸炭性ガス（例えば、 $\text{CO}$ ：20体積％、 $\text{H}_2$ ：30体積％、 $\text{CO}_2$ ：1体積％、残部： $\text{N}_2$ 混合ガス）を吹き込み、3～20時間保持したのち、炉から取り出す（以上、炭素の浸透処理）。この浸透処理温度が、500℃を超えると、浸透処理によって形成される炭素の濃化層の耐蝕性が、母材であるオーステナイト系ステンレス材よりも低下し、さらに温度が上がると、急激に耐蝕性が劣化する。したがって、500℃以下、好ましくは400～480℃の温度範囲で処理することが必要である。なお、400℃未満では、炭素の拡散速度が遅くなるので、処理時間が非常に長くなり、コスト面等で好ましくない。

【0032】上記浸透処理に用いる浸炭性ガスとしては、 $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2$ を含む浸炭性のガスであれば特に限定されるものではなく、 $\text{CO}+\text{H}_2+\text{CO}_2$ 混合ガスや、炭化水素ガスに空気を混合して変成した、いわゆるRXガス〔RXガスの成分は、例えば、 $\text{CO}$ ：23体積％+ $\text{CO}_2$ ：1体積％+ $\text{H}_2$ ：31体積％+ $\text{H}_2\text{O}$ ：1体積％+残部： $\text{N}_2$ 〕等でもよい。また、適宜、 $\text{C}_3\text{H}_8$ 、 $\text{C}_3\text{H}_6$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4$ 等の炭化水素ガスを使用してもよい。

【0033】つぎに、上記浸透処理の終了後、50～70℃に加温した $\text{HF}+\text{HNO}_3$ 溶液に30分間浸漬して酸洗処理する（仕上げ処理）。この酸洗処理により、上記浸透処理において黒色に変色したオーステナイト系

ステンレス製品の表面が、ほぼ、母材と同様の光輝性を備えた外観になるのである。しかも、この酸洗処理を行っても、濃化層の厚さにはほとんど影響がない。ここで、 $\text{HF} + \text{HNO}_3$  溶液の濃度は、 $\text{HF} : 1 \sim 7$  重量% +  $\text{HNO}_3 : 10 \sim 20$  重量%程度が好ましい。なお、浸透処理後の酸洗処理としては、 $\text{HF} + \text{HNO}_3$  溶液による浸漬洗浄処理に限るものではなく、 $\text{HCl} + \text{HNO}_3$  溶液や、 $\text{HNO}_3$  溶液、 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$  溶液等を用いた浸漬洗浄処理でもよい。ここで、 $\text{HCl} + \text{HNO}_3$  溶液の濃度は、 $\text{HCl} : 5 \sim 20$  重量% +  $\text{HNO}_3 : 15 \sim 40$  重量%程度が好ましく、 $\text{HNO}_3$  溶液の濃度は、 $10 \sim 30$  重量%程度が好ましい。なお、上記酸洗処理に用いる溶液の液温としては、 $50 \sim 70^\circ\text{C}$  に限らず、 $70^\circ\text{C}$  以上でもよいし、 $50$  以下でもよい。また、仕上げ処理としては、酸洗処理でなくても、機械的研磨や化学研磨あるいは電解研磨でもよい。この仕上げ処理のち大気中に取り出すと、金属製品の表面に再び不動態皮膜が形成される。

【0034】上述のような一連の処理により、表面から  $5 \sim 50 \mu\text{m}$  の深さの炭素の濃化層が形成されたオーステナイト系ステンレス製品が得られる。

【0035】本発明で、炭素を浸透させる浸透処理温度は、 $400^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$  であるが、一般の炭素鋼や合金鋼は、 $600^\circ\text{C}$  以下という低温 ( $A_1$  変態点以下) ではオーステナイトに変態せず、ほとんどがフェライト、パーライト相を呈しているため、炭素はほとんど固溶せず、炭素の浸透も行われない。一方、オーステナイト系ステンレスでは、上記のような低温でもオーステナイト相を呈するが、 $500^\circ\text{C}$  以下の低温では強固な不動態皮膜が形成されていて、鋼中への窒素 ( $N$ ) や炭素 ( $C$ ) の拡散浸透が阻止されている。そのうえ、炭素は、窒素に比べて原子半径が大きく、しかもクロムとの親和力も小さいことから、窒素に比べて母材中への拡散浸透が困難である。そのため、オーステナイト系ステンレスであっても、 $500^\circ\text{C}$  以下の低温では、通常は、やはり浸炭は行われない。また、上記のような低温では、浸炭性ガスとして使用する  $\text{CO} + \text{H}_2 + \text{CO}_2$  混合ガスや  $\text{CO} + \text{CO}_2$  混合ガス等に含まれる  $\text{CO}$  が、( $2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$ ) のいわゆるブーリア反応を生じ、炉内に炭素が析出して炉壁等が汚染されるという問題がある。これらのような理由から、上記のような低温での炭素の浸透処理は全く行われていなかった。本発明では、このような技術常識を破り、上述のようなフッ素系ガスを使用した前処理を行うことによってオーステナイト系ステンレス製品の表面を活性化させ、炭素の濃化層が形成された金属製品を製造することに成功したのである。

【0036】上記炭素の濃化層の深さは、上記浸透処理の際の処理時間と処理温度とによって決定される。最表面における最大炭素濃度は、ある程度以上の濃化層の深さ (すなわち、炭素原子の浸透深さ) があれば、大きな

影響は受けないことから、耐蝕性の観点からは、濃化層の深さは  $5 \sim 15 \mu\text{m}$  あれば充分であると考えられる。また、上記濃化層は、炭素原子の侵入固溶により格子歪みを起こして硬化しており、 $15 \sim 50 \mu\text{m}$  の深さをもつ濃化層であれば、表面硬度はマイクロビッカースで  $Hv 850 \sim 950$  程度に達する。したがって、炭素の浸透処理の前にあらかじめ固溶化処理をしたもの等、芯部硬度が低く、強度の弱い金属製品の場合には、上記濃化層を深くした方が、製品の損傷等を防ぐ意味で好ましい。

【0037】上記炭素の濃化層は、王水等の強いエッチング液によってエッチングすることにより、通常の金属顕微鏡で容易に観察できる。図2は、SUS316材を用い、 $\text{NF}_3 + \text{N}_2$  ガス雰囲気中で  $350^\circ\text{C}$  で15分間フッ化処理を行い、 $\text{CO} : 21$  体積% +  $\text{H}_2 : 31$  体積% +  $\text{CO}_2 : 5$  体積% + 残部  $\text{N}_2$  ガス雰囲気中で  $480^\circ\text{C}$  で12時間炭素の浸透処理を行ったサンプルを、切断、研磨後、エッチングし、 $600$  倍に拡大した断面顕微鏡写真である。図の下側から、母材、濃化層、埋め込み用樹脂 (黒色の部分) を示している。図からわかるとおり、表面層  $28 \mu\text{m}$  に炭素の濃化層が形成されている。

【0038】また、上記炭素の濃化層の組織状態は、X線回折法 (X-ray Diffraction) によって把握することができる。その回折結果例を、母材である未処理のオーステナイト系ステンレス材と比較した結果を図3に示す。すなわち、図3において、(A) は SUS316 材未処理品のX線回折チャートであり、(B) は SUS316 材を  $480^\circ\text{C}$  で浸透処理後酸洗処理を行ったもののX線回折チャートである。これらのX線回折チャートの比較結果からわかるとおり、各チャートのオーステナイト相のピーク位置 (図において○で示すピーク) を比較すると、 $480^\circ\text{C}$  で浸透処理後仕上げ処理を行ったもの (B) のオーステナイト相のピークは、未処理材 (A) のピークよりも低角度側 (左側) にシフトしている。すなわち、このことから、上記浸透処理品 (B) は、オーステナイト相に格子歪が生じていることが明らかである。この格子歪は、炭素が高濃度に侵入固溶したことにより、格子が等方に膨張したものであり、この歪みが濃化層を硬化させているものと考えられる。なお、上記X線回折は、RINT1500装置を用い、 $50\text{ kV}$ 、 $200\text{ mA}$ 、Cuターゲットの条件下で行った。

【0039】そして、上記濃化層は、通常の  $700^\circ\text{C}$  以上の高温での浸炭処理で得られる浸炭硬化層とは全く異なった特性を有するのである。一般に、オーステナイト系ステンレスの母相であるオーステナイト相への炭素の溶解度は低く、 $700^\circ\text{C}$  以上の高温で浸炭処理を行うと、浸透したものの溶解しきれない過剰の炭素が、炭化物として粒界や転位等の欠陥部分に析出される。このような場合には、X線回折によって、 $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ 、 $\text{Cr}_7$



11

C<sub>3</sub>、Fe<sub>3</sub>C等の安定な炭化物が析出しているのが確認できる。すなわち、本発明の高耐蝕性金属製品の炭素の濃化層は、図3のX線回折チャート(B)に示すように、Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>、Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>等の結晶質のクロム炭化物が析出せず、母材と同様のオーステナイト相であり、格子定数が母材のそれよりも約2%程度増大している。一方、上記のように、高温で処理された浸炭硬化層では、浸透した炭素がクロム等と反応して炭化物を形成することから、格子定数は母材とほとんど変わらないか、もしくは増大しても0.02%にとどまる(図8参照)。

【0040】また、700℃以上の高温で処理されたものでは、50～60℃に加温したHF+HNO<sub>3</sub>溶液に浸漬すると、十数分で浸炭層が溶解し消失してしまう。これに対し本発明の高耐蝕性金属製品では、上記HF+HNO<sub>3</sub>溶液に浸漬しても濃化層の厚みはほとんど変わらない。このことは、本発明の高耐蝕性金属製品の炭素の濃化層が、高い耐蝕性を有していることを示している。

【0041】つぎに、本発明の高耐蝕性金属製品の耐蝕性に関して説明する。オーステナイト系ステンレスの耐蝕性は、表面に形成される不働態皮膜の特性、特に、皮膜中のCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>分の濃度や均一性に依存すると考えられている。これらは、基材の合金組成だけでなく、加工履歴等に基づく不働態皮膜直下の組織の不均一性によっても影響を受けると考えられている。本発明の高耐蝕性金属製品は、母材をオーステナイト相とし、炭素原子の浸透により、表面層に炭素の濃化層が形成されていることから、不働態皮膜直下に高濃度の炭素バンドが形成され、その結果として、母材であるオーステナイト系ステンレスよりも格段に優れた耐蝕性を発揮すると考えられるのである。

【0042】例えば、図4および図5に、それぞれSUS316の未処理材と、このSUS316に480℃で12時間浸透処理をしたサンプルとのアノード分極曲線の測定結果を示す。図からわかるとおり、未処理材が、明瞭な活性領域のピーク(活性領域とは、アノード分極したときに電位の上昇とともに電流が急増する領域であり、鋼が活性状態で溶解する領域をいう：図4におけるE)を示しているのに対し、浸透処理をして炭素の濃化層が形成されたサンプルは、活性領域のピークがほとんど見られない。また、自然電極電位(鋼の自然腐食電位である：図示のD)についても、未処理材が-280mVであるのに対し、浸透処理品は10mVとはるかに貴である。これらのことから、濃化層が形成されたサンプルは、未処理材と比べ極めて不働態皮膜を形成しやすいこと、および炭素の濃化層は母材より貴なる金属組織であることが判明した。なお、アノード分極曲線の測定は、以下の条件で行った。

12

条件：試験液：5%H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液

試験温度：30±0.5℃

掃引速度：20mV/min

N<sub>2</sub>脱気：高純度液体窒素1時間以上

【0043】また、SUS304材の未処理材と、このSUS304材に460℃で12時間浸透処理をして炭素の濃化層が形成されたサンプルの孔食電位の測定結果を図6に示す。図からわかるとおり、電位を徐々に上昇させると、未処理材では約240mV前後の電位で急激に電流密度が上昇している。これに対し浸透処理品は、上記未処理材の場合よりもはるかに高い約920mVまで急激な電流密度の上昇はない。すなわち、この測定において急激に電流密度が上昇した時点で孔食が発生するものと考えられることから、本発明の高耐蝕性金属製品は、オーステナイト系ステンレス材において弱点とされている耐孔食性について、著しく改善されていることを示している。なお、孔食電位の測定は、JIS 0577に規定された条件で行った。

【0044】なお、本発明では、フッ化処理後、すぐに炭素の浸透処理に移行するのを基本とするが、場合によっては、中間処理として、フッ化処理後、雰囲気ガス中にNH<sub>3</sub>ガスを添加し、10～30分間加熱保持することもできる。この中間処理によって、少なくともこれに続いて行われる炭素の浸透処理が安定化する等の効果が確かめられている。上記中間処理温度としては、結晶性CrNの生成を排除するよう、低い温度で処理することが望まれ、400～480℃の範囲で行うことが好ましい。この中間処理を行ったものをEPMAで分析すると、浸透した窒素(N)は、炭素の浸透処理が完了したのち、ごく表層部に炭素と重複してその存在が認められ、その濃度は、約0.5～1%と低く、多くの場合、HF-HNO<sub>3</sub>溶液等による酸洗処理(仕上げ処理)で除去されるので、本発明の耐蝕性には悪影響をおよぼさない。

【0045】

【発明の効果】このように、本発明によれば、基本組成に近い安価な汎用型のステンレスを使用し、その表面に炭素の濃化層を形成させることにより、耐酸性、耐海水性、耐薬品性に優れ、高い耐蝕性を有する金属製品を安価に得ることができる。そのため、ボルト、ナット、ねじ等のファスナー類から、一般産業分野において使用される、機械部品、すなわち、各種のシャフト類やインペラー、ベアリング、ばね類、バルブ部品等、多様な機械部品に有用である。また、特に、食品機械、化学プラント、半導体工業等の分野に用いられる機械部品用として有望である。

【0046】なお、本発明において対象とする鋼種は、SUS304やSUS316等安価な汎用型のステンレスに限られない。すなわち、本発明の高耐蝕性金属製品は、母材であるオーステナイト系ステンレス以上の耐蝕

性を有する炭素の濃化層を形成させることにより、優れた耐蝕性を発揮するものである。したがって、SUS317、SUS310等の上記汎用型ステンレスよりも耐蝕性のよいオーステナイト系ステンレスを母材として使用することにより、その母材よりも耐蝕性のよい濃化層を形成させ、一層優れた耐蝕性を発揮させることもできるのである。

【0047】つぎに、実施例について説明する。

【0048】

【実施例1】板厚を2.5mmに圧延し、15mm×15mmに切断したSUS304 (Cr含量:18.1重量%, Ni含量:7.9重量%, C含量:0.08重量%, 残部:Fe) 板片、ならびに、SUS316 (Cr含量:18.3重量%, Ni含量:12.4重量%, Mo含量:2.5重量%, 残部:Fe) 板片をそれぞれ複数個準備した。また、上記SUS304板片の一部は、真空炉で1020℃に加熱したのち急冷して固溶化処理を行い、オーステナイト相を呈するようにした。なお、固溶化処理を行わないSUS304板片は、圧延加工によりフェライトが析出している。また、SUS316板\*20

\*片は、上記圧延加工後もオーステナイト相を呈している。これら板片の硬度を測定したところ、SUS304の圧延品はHv250、SUS316の圧延品はHv290、SUS304の固溶化処理品はHv140であった。

【0049】つぎに、これらの板片を、図1に示す炉に装入し、N<sub>2</sub> 雰囲気下で350℃に加熱したのち、10体積%NF<sub>3</sub> + 90体積%N<sub>2</sub> 混合ガスを15分間吹き込み、フッ化処理を行った。そののち、N<sub>2</sub> 雰囲気下で480℃に昇温し、12時間保持して炭素の浸透処理を行ったのち取り出した。そののち、65℃に加温した3.5重量%HF+1.5重量%HNO<sub>3</sub> 溶液に40分間浸漬して仕上げ処理を行った。この仕上げ処理(酸洗)により、黒色を呈していた浸透処理品は、もとの未処理品と同等の金属外観を呈するようになった。これら板片の浸透処理後酸洗前と、酸洗後の表面硬度(マイクロビッカース: Hv) と炭素の濃化層深さを測定した結果を、下記の表1に示す。

【0050】

【表1】

母材の種類	浸透処理後酸洗前		酸洗後	
	硬度	濃化層深さ	硬度	濃化層深さ
SUS304固溶化処理品	780	28μm	720	25μm
SUS304圧延品	980	25μm	450	7μm
SUS316圧延品	900	30μm	890	29μm

【0051】上記表1の結果から明らかなように、SUS304の圧延品に浸透処理したものは、圧延加工によって母材にフェライトが析出しているため、浸透処理を施したもので耐蝕性が悪く、浸透処理後の酸洗によって、濃化層深さが略3分の1以下に減少している。これに対し、SUS304固溶化処理品、SUS316圧延品に浸透処理したものは、母材にフェライトの析出がなく、オーステナイト相を呈していたため濃化層の耐蝕性が良好で、浸透処理後の酸洗によっても、ほとんど濃化層深さが減少していないことがわかる。

【0052】つぎに、SUS304圧延品各板片につき、50℃に加温した20%硫酸に浸漬し、浸漬時間の経過とともに板片の重量が減少する減少重量を測定した。その結果を図7に示す。図7の結果から明かなように、SUS304固溶化処理品の未処理品は、20時間以上浸漬すると、500g/m<sup>2</sup> 以上の重量の減少があったが、SUS304固溶化処理品に浸透処理を行ったものは、24時間浸漬後の減少重量が約220g/m<sup>2</sup> と、未処理品の2分の1以下であった。また、SUS※50

※316圧延品の未処理品は、24時間浸漬後の減少重量が約420g/m<sup>2</sup>であったのに対し、SUS316圧延品に浸透処理を行ったものは、ほとんど重量の減少がなかった。このように、SUS304固溶化処理品およびSUS316圧延品に浸透処理を行ったものは、浸透処理を行わない未処理の板片よりも格段に良好な耐蝕性を示すことがわかる。

【0053】

【実施例2】一般に市販されているSUS304 (Cr含量:18.5重量%, Ni含量:8.5重量%, C含量:0.08重量%, 残部:Fe) 板材の軟質品(母材硬度Hv170~180)と、SUS316 (Cr含量:17重量%, Ni含量:13.5重量%, Mo含量:2.5重量%, C含量:0.06重量%, 残部:Fe) 板材(母材硬度Hv210~230)より、それぞれ、厚み2mm×10mm×10mmの板片を複数個準備した。これらの一部を、図1に示す炉において440℃に昇温し、NF<sub>3</sub>:10体積%+N<sub>2</sub>:90体積%混合ガスを25分間吹き込んでフッ化処理を行った。ついで

で、 $H_2$  : 32体積% +  $CO$  : 20体積% +  $CO_2$  : 1体積% + 残部 :  $N_2$  の浸炭性ガスを導入し、8時間保持して炭素の浸透処理をした後、取り出した。つぎに、55℃に加熱した4重量%  $HF$  + 15重量%  $HNO_3$  溶液に20分間浸漬したのち、表面状態を調査したところ、 $SUS304$  板片で、濃化層深さが8 $\mu m$ 、表面硬度が  $Hv380$  であった。 $SUS316$  板片で、濃化層深さが12 $\mu m$ 、表面硬度が  $Hv550$  であった。これら浸透処理品と、未処理品を、ダイヤモンドペーストによる\*

\* 研磨仕上げを行ったのち、65℃に加熱した15重量%の  $HNO_3$  溶液でパッシベーション処理を施して供試験サンプルとした。つぎに、生理食塩水(37℃に加熱した0.5重量%  $NaCl$  溶液)を準備し、各サンプルを1週間浸漬して金属イオンの溶出状況を原子吸光分析により調査した。その結果を下記の表2に示す。

【0054】

【表2】

単位 : (p. p. m)

	母材の種類	Ni	Fe	Cr	Mo
未 処 理	SUS304	0.7	6.2	--	--
	SUS316	0.8	7.1	--	0.1
実 施 例	SUS304	0.2	1.2	--	--
	SUS316	0.05	0.6	--	--

【0055】上記表2の結果から明らかなように、未処理品は、本発明品に比べ、 $Fe$  イオンおよび  $Ni$  イオンの溶出が多いことがわかる。すなわち、本発明の金属製品は、浸透処理により、未処理品(すなわち母材)よりも耐蝕性が向上していることがわかる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の浸透処理に用いる炉の構成図である。

【図2】本発明の高耐蝕性金属製品の表層部の断面拡大顕微鏡写真である。

【図3】 $SUS316$  未処理品、および  $SUS316$  板材を480℃で浸透処理した後、強酸浸漬処理を行った処理品のX線回折チャートである。

【図4】 $SUS316$  の未処理材のアノード分極曲線の測定結果である。

【図5】 $SUS316$  を480℃で浸透処理したサンプ※

※ルのアノード分極曲線の測定結果である。

【図6】 $SUS316$  の未処理材と、この  $SUS316$  を480℃で浸透処理したサンプルの孔食電位測定結果である。

【図7】 $SUS304$  固溶処理品、 $SUS316$  圧延品、およびこれらを480℃で浸透処理したサンプルの硫酸浸漬テストの結果である。

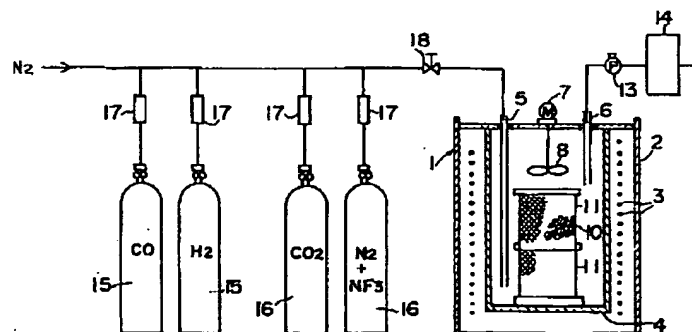
【図8】 $SUS316$  材を600℃で浸炭処理した処理品のX線回折チャートである。

【図9】 $SUS316$  材を480℃で浸透処理した処理品のEPMA分析結果である。

【図10】 $SUS316$  材を450℃で浸透処理した処理品のEPMA分析結果である。

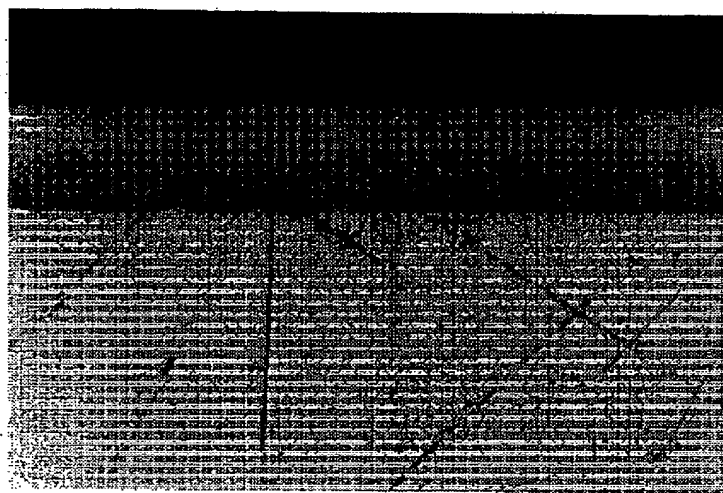
【図11】 $SUS316$  材を600℃で浸炭処理した処理品のEPMA分析結果である。

【図1】



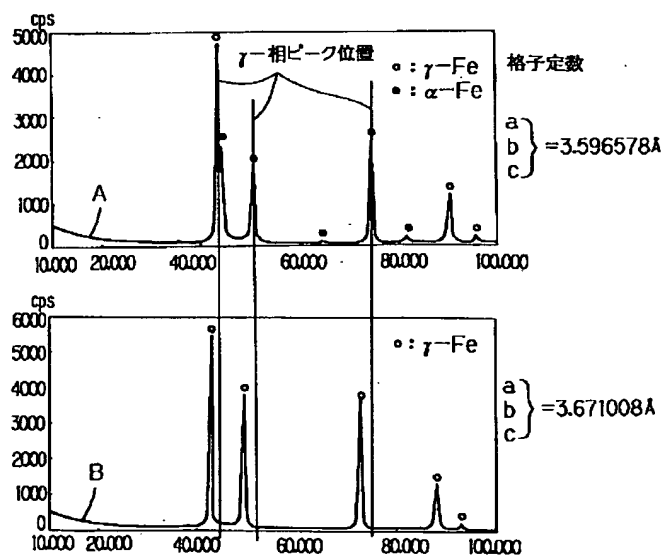
【図2】

図面代用写真

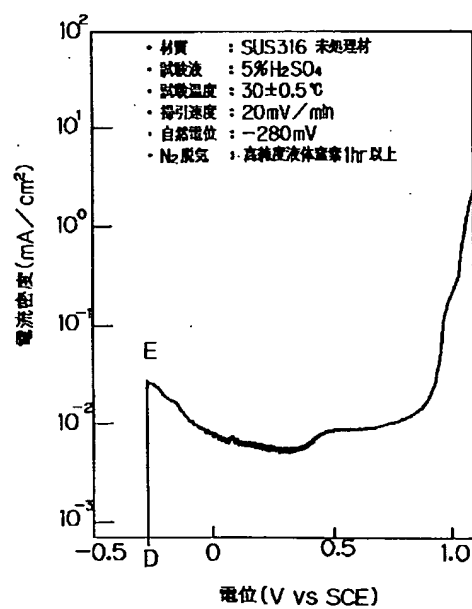


× 600

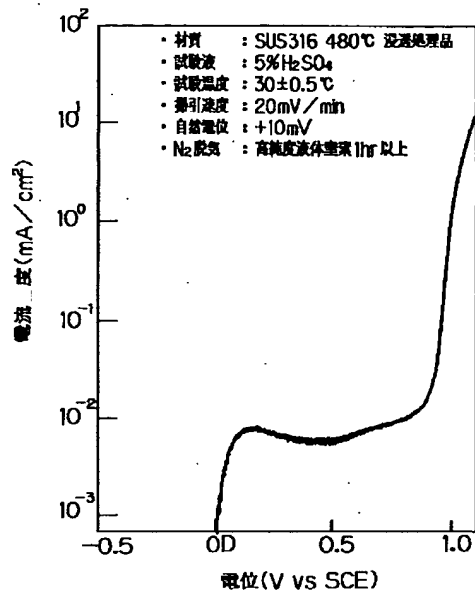
【図3】



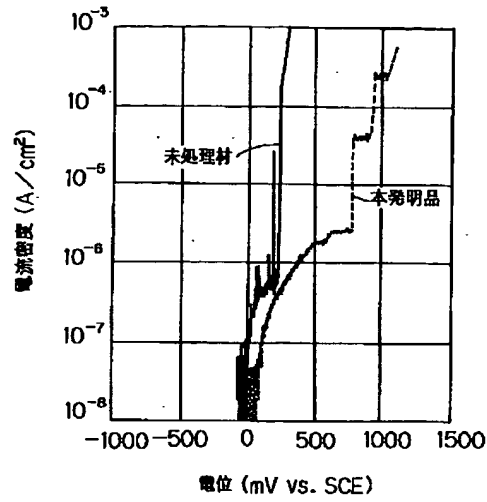
【図4】



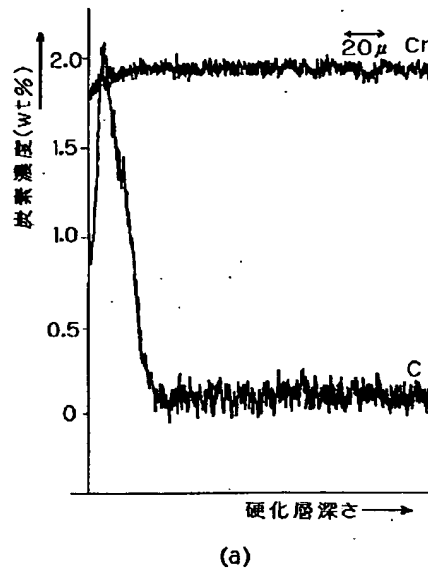
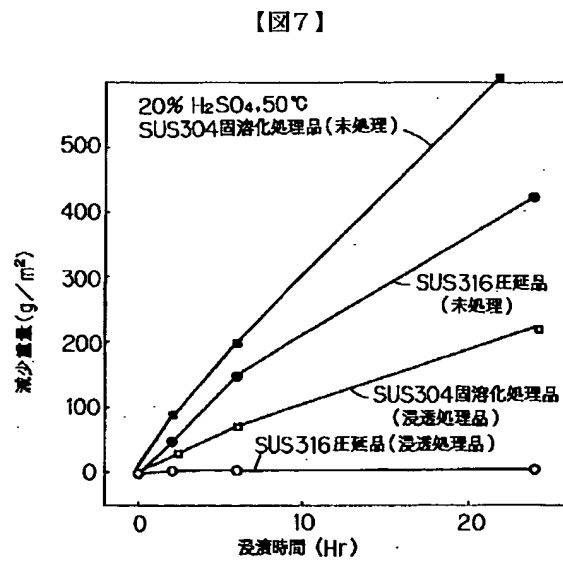
【図5】



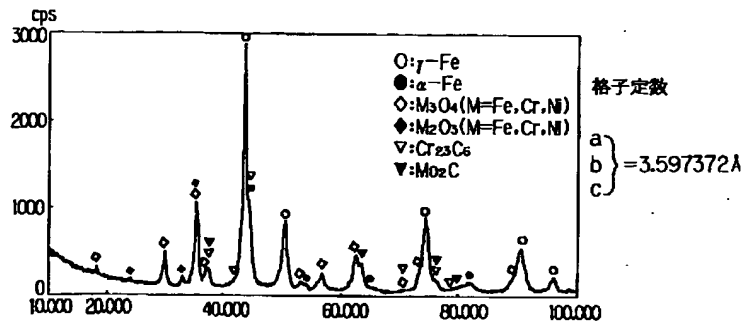
【図6】



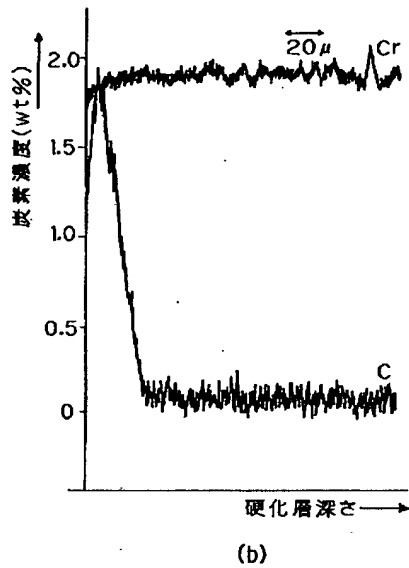
【図9】



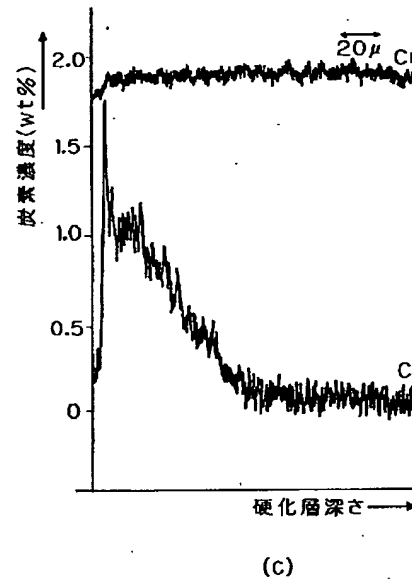
【図8】



【図10】



【図11】



フロントページの続き

(72)発明者 林田 忠司  
兵庫県尼崎市中浜町1番8号 大同ほくさ  
ん株式会社尼崎工場内

(72)発明者 田原 正昭  
兵庫県尼崎市中浜町1番8号 大同ほくさ  
ん株式会社尼崎工場内

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-302456

(43)Date of publication of application : 25.11.1997

(51)Int.Cl.

C23C 8/22

(21)Application number : 09-081927

(71)Applicant : DAIDO HOXAN INC

(22)Date of filing : 13.03.1997

(72)Inventor : KITANO KENZO

AOKI KANJI

YOKOYAMA TOSHIKO

HAYASHIDA TADASHI

TAWARA MASAOKI

(30)Priority

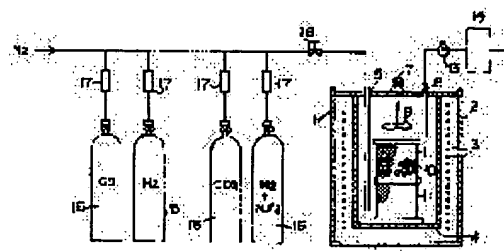
Priority number : 08 57900 Priority date : 14.03.1996 Priority country : JP

## (54) HIGH CORROSION RESISTANT METALLIC PRODUCT AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a product having high corrosion resistance to acid, seawater, chemicals or the like by subjecting an austenitic stainless steel product to fluoriding treatment while being heated and infiltrating carbon atoms therein to form a concentrated layer of carbon to a specified depth.

SOLUTION: An austenitic stainless steel product is charged to a muffle furnace 1, gaseous fluorine such as NF<sub>3</sub> is introduced therein, and it is subjected to fluoriding treatment while being heated. Next, the gas is drawn out of an exhaust tube 6 by the operation of a vacuum pump, which is made nonpoisonous in an exhaust gas treating device 14 and is released to the outside. Then, a carburizing gas is introduced into the muffle furnace 1, and infiltrating treatment of carbon is executed at 400 to 500°C to form a concentrated layer of



carbon on the surface layer of a depth of about 5 to 50 $\mu$ m from the surface of the stainless steel. After that, the gas is exhausted. The maximum carbon concn. of the concentrated layer of carbon is preferably regulated to 1.2 to 2.6wt.%. The austenitic stainless steel preferably contains molybdenum. Moreover, the topmost surface layer is preferably removed after the infiltrating treatment.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.09.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3213254

[Date of registration] 19.07.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office



**\* NOTICES \***

**Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] High corrosion resistance metal goods characterized by for the base material having consisted of austenite stainless steel which presents an austenite phase, and forming a surface layer with a surface depth [ directly under a passive-state coat ] of 5-50 micrometers in a carbonaceous concentration layer of osmosis of a carbon atom.

[Claim 2] High corrosion resistance metal goods according to claim 1 whose austenite stainless steel is the austenite stainless steel containing molybdenum.

[Claim 3] High corrosion resistance metal goods according to claim 1 or 2 with which the concentration layer is formed from the austenite phase in which a chromium carbide does not exist.

[Claim 4] High corrosion resistance metal goods according to claim 3 whose maximum carbon concentration of a concentration layer is 1.2 - 2.6 % of the weight.

[Claim 5] The process of the high corrosion resistance metal goods characterized by holding the austenite stainless steel product with which a base material presents an austenite phase in the state of heating under fluorine system gas atmosphere, performing osmosis processing of a carbon atom at the temperature of 400 degrees C - 500 degrees C subsequently, and making a carbonaceous concentration layer form in a surface layer with a depth of 5-50 micrometers from a front face.

[Claim 6] The process of the high corrosion resistance metal goods according to claim 5 whose heating under fluorine system gas atmosphere is 300-500 degrees C.

[Claim 7] The process of the high corrosion resistance metal goods according to claim 5 or 6 which perform finishing processing which removes the maximum surface layer after osmosis processing of a carbon atom.

[Claim 8] The process of the high corrosion resistance metal goods according to claim 7 whose finishing processing is pickling processing.

[Claim 9] It is NH<sub>3</sub> after the heating maintenance under fluorine system gas atmosphere, and in atmosphere. Process of high corrosion resistance metal goods given in any 1 term of the claims 5-8 which perform osmosis processing of a carbon atom after adding gas and carrying out heating maintenance.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to a mechanical property, the high corrosion resistance metal goods which have advanced corrosion resistance, and its process.

[0002]

[Description of the Prior Art] from the former, the austenite stainless steel used for the field by which corrosion resistance is thought as important is the thing of basic composition which made nickel contain chromium 8% of the weight 18% of the weight by making iron into a base material, and, generally is called "18-8 stainless steel" -- it is a thing Moreover, the austenite stainless steel which made this 18-8 stainless steel contain 1 - 3% of the weight of molybdenum is also used abundantly as a general-purpose steel type.

[0003] As such general-purpose type austenite stainless steel, many steel types are standardized in JIS according to SUS304, the SUS316 grade, the use, or the property. Also in these, although SUS304 is a typical general-purpose steel type most used abundantly, depending on the environment used, its corrosion resistance may be inadequate. for example, organic, an inorganic acid and salts, chemicals, seawater, halogen gas, and SO<sub>2</sub> etc. -- under the strong corrosive environment to depend, in the metal goods which used 18-8 stainless steel of the above-mentioned SUS304 grade, it will be corroded and stable use cannot be performed Then, the high \*\*\*\*\* stainless steel which made 18 to 8 stainless steel of the above-mentioned basic composition contain molybdenum to 3 - 7 % of the weight under the above corrosive environment at a large quantity may be used. That is, these quantities \*\*\*\*\* stainless steel is considered that the passive-state coat which is the source of a stainless corrosion-resistant function is strengthened by addition of molybdenum, and the steel type which made molybdenum contain to 5 - 7 % of the weight is also developed as objects for corrosive environment, such as seawater and a sulfuric acid. However, the above-mentioned molybdenum is a ferrite stabilization element, and if it adds so much, in order to stabilize the austenite phase of austenite stainless steel, you have to make the nickel which is an austenite stabilization element, copper, nitrogen (N), etc. add so much. Furthermore, under the strong above corrosive environment, as metallic materials other than austenite stainless steel, the charges of a nickel machine alloy and titanium-alloy material, such as high chromium content ferrite system stainless steel, such as 26Cr-4Mo and 29Cr-4Mo-2nickel, and a Hastelloy, a Monel, are used, or nonmetal materials, such as plastic material and ceramic material, etc. are used.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, the raw material cost and steel-manufacture cost which come from an alloying element increasing not only become high, but since commercial-scene distributivity is also low, the above-mentioned quantity \*\*\*\*\* stainless steel becomes what has the expensive material itself. And the metal goods which it was inferior also to mass-production nature by difficulty processability since weldability was also bad, and processing costs, such as a fabricating operation and welding, also became high, and used the above-mentioned quantity \*\*\*\*\* stainless

steel as the raw material become far comparatively high-priced compared with what used the general-purpose steel type of the above-mentioned SUS304 grade. Moreover, with the charge of a nickel machine alloy, or titanium-alloy material, material cost and processing cost become high further rather than the above-mentioned quantity \*\*\*\*\* stainless steel. Moreover, when using nonmetal materials, such as resin material and ceramic material, the present condition is that it is inferior to a metallic material in respect of reliability, such as a mechanical strength, and the scope is limited.

[0005] By having been made in view of such a situation, using the cheap general-purpose type stainless steel near basic composition, and making a carbonaceous concentration layer form in the front face, this invention has the corrosion resistance which was excellent to an acid, seawater, the chemical, etc., and, moreover, sets offer of cheap high corrosion resistance metal goods and its process as the purpose.

[0006]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose, it consists of austenite stainless steel with which, as for the high corrosion resistance metal goods of this invention, a base material presents an austenite phase, and let it be the 1st summary to have formed the surface layer with a surface depth [ directly under a passive-state coat ] of 5-50 micrometers in the carbonaceous concentration layer of osmosis of a carbon atom.

[0007] Moreover, the process of the high corrosion resistance metal goods of this invention holds the austenite stainless steel product with which a base material presents an austenite phase in the state of heating under fluorine system gas atmosphere, subsequently performs osmosis processing of a carbon atom at the temperature of 400 degrees C - 500 degrees C, and makes it the 2nd summary to make a carbonaceous concentration layer form in a surface layer with a depth of 5-50 micrometers from a front face.

[0008] This invention persons were process in which a series of researches were repeated for the purpose of obtaining the cheap metal goods which are equal to the use under strong corrosive environment, by performing surface treatment to the cheap austenite stainless steel currently used widely, recollected whether the corrosion resistance could be raised further, and repeated the experiment variously about the surface treatment to austenite stainless steel. Consequently, by carrying out diffusion osmosis of the carbon from the exterior, where the metal goods which used austenite stainless steel as the base material are heated at 400-500 degrees C, and making a carbonaceous concentration layer form in a front face It traced that it could be used now for the bottom of a strong corrosive environment rather than the austenite stainless steel this concentration layer of whose is a base material, showing far good corrosion resistance and stabilizing the metal goods obtained by this, and this invention was reached.

[0009] That is, general-purpose type stainless steel with the cheap basic composition containing nickel, the minimum chromium, or minimum molybdenum when austenite stainless steel presents an austenite phase is used for this invention, carbon is made to permeate the front face of the metal goods which processed this general-purpose type stainless steel, and were obtained, by this, even if it is under a severe corrosive environment, good corrosion resistance is demonstrated, and cheap metal goods are obtained from moreover using a general-purpose steel type.

[0010]

[Embodiments of the Invention] Below, the gestalt of operation of this invention is explained in detail.

[0011] Use general-purpose type austenite stainless steel, this austenite stainless steel is processed into a predetermined product configuration, and this invention makes carbon permeate with surface treatment to the metal goods with which a base material presents an austenite phase in the state, and makes a carbonaceous concentration layer form in the surface surface layer directly under a passive-state coat.

[0012] As austenite stainless steel used by this invention If it is the stainless steel which presented the austenite phase, it is not what is limited especially. For example SUS302 and SUS302E which are specified to JIS, SUS202, SUS301 and SUS201, SUS301J1, SUS631, SUS632 and SUS303, SUS303Se, and SUS304 and SUS304 -- L and SUS304 -- LN and SUS321 -- SUS347, SUS304N1, SUS304N2, and SUS316 and SUS316 -- N and SUS316 -- L and SUS316 -- LN, SUS317, SUS317L, SUS317J1, SUS316J1, and SUS316J1 -- L, SUS305, and SUS305J1 -- Various kinds of things, such as SUS384, SUS385, SUS309, SUS309S, SUS310, SUS310S, SUS330, SUS302B, XM15J1, SUS308, and

SUS308L, are used.

[0013] Also in these, although SUS301 system and SUS304 present an austenite phase in the dissolution-ized state, it becomes easy to generate a ferrite and corrosion resistance may deteriorate as cold working progresses. This inclination of especially SUS301 system is remarkable. Therefore, in the case of the material of SUS304 system, the direction of the steel type by which elements, such as nitrogen (N) of SUS304N1 and SUS304N2 grade, manganese (Mn), and copper (Cu), were added is suitable. However, even if it is SUS304, since there is no generation of a ferrite, the low thing about processing is used suitable for this invention. Moreover, it set for the purpose of corrosion-resistant improvement from the first, the corrosion resistance of the base material itself of SUS316 containing molybdenum is also better than SUS304, and since the austenite phase is moreover comparatively stable, it is used suitable for this invention.

[0014] Namely, what is necessary is to contain the minimum nickel, chromium, and molybdenum as austenite stainless steel used by this invention, and for there to be no generation of a ferrite in ordinary temperature, and just to present the austenite phase completely. Moreover, it is more desirable if it is the stable type austenite stainless steel which does not have generation of a ferrite by processing in ordinary temperature, either. Moreover, if an austenite phase is completely presented by the solution treatment etc. even if it is the austenite stainless steel to which the ferrite deposited by processing, it can be used as a base material of this invention.

[0015] After this invention uses as a base material austenite stainless steel which presents the above-mentioned austenite phase and processes it into a desired product configuration, it makes carbon permeate and makes a carbonaceous concentration layer form.

[0016] It is desirable to set it as the thickness of 5-50 micrometers from the front face of a product, and if the concentration layer of the above-mentioned carbon is 20-30 micrometers, it is much more desirable. That is, it is because the processing time will become long and will become disadvantageous in cost, if less than 5 micrometers is insufficient for acquiring good corrosion resistance and it exceeds 50 micrometers.

[0017] In the above-mentioned concentration layer, the carbon atom which permeated is dissolving to the invaded type in the crevice between the above-mentioned face-centered cubic lattices all over the organization of the austenite stainless steel (it is a face-centered cubic lattice) which is a base material. That is, in this invention, the above-mentioned carbon atom combines with chromium and iron in a base material, and generates neither an iron carbide nor a chromium carbide. Therefore, the above-mentioned concentration layer is maintaining the austenite phase in which the carbon atom carried out invasion dissolution. it is thought that the corrosion resistance of austenite stainless steel is markedly alike, and improves by the above-mentioned concentration layer

[0018] The austenite phase in which the above chromium-carbide particles do not exist is Cr 23C6, Cr 7C3, and Cr 3C2 by the X-ray diffractometer (X-Ray Diffraction meter) generally used to the crystal structure analysis of a metallic material. The austenite phase which cannot check the carbide of a crystalline substance is said. Namely, since the crystal structure is [ a lattice constant ]  $a = 3.59\text{\AA}$  in a face-centered cubic lattice, as for the austenite phase (gamma-phase) which is \*\*\*\* of austenite stainless steel, a specific diffraction peak is acquired according to an X diffraction. On the other hand, Cr 23C6 Even if it is the same face-centered cubic lattice, a lattice constant is  $a = 10.6\text{\AA}$ , and it is Cr 7C3. Lattice constants are  $a = 14.0\text{\AA}$  and  $c = 4.53\text{\AA}$  in \*\*\*\*\*, and it is Cr 3C2. Lattice constants are  $a = 5.53\text{\AA}$ ,  $b = 2.821\text{\AA}$ , and  $c = 11.49\text{\AA}$  in a prismatic crystal. For this reason, these chromium carbides produce a different diffraction peak from the diffraction peak from which the crystal structure and a lattice constant are obtained with the above-mentioned austenite phase unlike the above-mentioned austenite phase. Therefore, when a chromium carbide exists in an osmosis layer, in the case of austenite phase single phase, the peak of the chromium carbide which is not seen will appear according to an X diffraction. On the other hand, since the concentration layer of the carbon in this invention serves as an austenite phase which a chromium carbide did not exist, but the carbon atom carried out invasion dissolution, and distorted and expanded to directions [ grid / of the austenite phase of a host phase ], the peak of a chromium carbide does not appear according to an X diffraction, either.

[0019] When making the concentration layer of the above carbon form in a surface of metal from the former, they are carbon steel and a case hardening steel A1 of steel. It holds in the gas atmosphere of carburization nature at the temperature beyond the transformation point (727 degrees C), diffusion osmosis of the carbon is carried out, and the so-called carburization processing in which a carburization hardening layer with a depth of about 0.5-3mm is made to form from a front face is performed.

However, it was not carried out from material strength falling, in corrosion resistance's falling greatly, if carburization processing is performed at the above elevated temperatures to the austenite stainless steel which thinks corrosion resistance as important. Thus, as a cause by which the corrosion resistance of a base material deteriorates by performing carburization processing to austenite stainless steel. By carrying out diffusion osmosis of the carbon atom at an elevated temperature, the chromium in a base material and the carbon which permeated react. Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, and Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> etc. -- a chromium carbide deposits in parts for a defective part, such as the grain boundary and transposition, the dissolution chromium in a base material is consumed, and it thinks for the dissolution chromium concentration which contributes to corrosion-resistant improvement to fall sharply.

[0020] On the other hand, in this invention, since the temperature at the time of making carbon permeate is farther [ than 400-500 degrees C and the above-mentioned general carburization temperature field ] low, and a carbon concentration layer is formed from the austenite phase in which the chromium carbide of a crystalline substance is not formed in and a chromium carbide does not exist, dissolution chromium is not consumed by generation of carbide and corrosion resistance does not fall. It does not come out so much and the concentration layer of the carbon of the high corrosion resistance metal goods of this invention demonstrates the corrosion resistance which was markedly alike and was superior to the austenite stainless steel which is a base material.

[0021] Thus, about the reason which shows the corrosion resistance superior to the austenite stainless steel whose concentration layer of the carbon of the high corrosion resistance metal goods of this invention is a base material, what is depended on the following two reasons in the present condition although it is not clear is conjectured. That is, first, when carbon dissolved in the first place at high concentration, the equation of the metal texture directly under a passive-state coat formed in the maximum front face progresses, and the thing which made the passivation function of a passive-state coat strengthen is conjectured. And since the high-concentration C band is formed in the surface section the second, that in which the diffusion barrier of a metal ion is formed is conjectured.

[0022] Here, in this invention, a passive-state coat means the thin surface layer formed by the metallic oxide which is formed in the maximum front face of stainless steel, and which makes a subject a chrome oxide (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

[0023] The carbon concentration in the concentration layer of the above-mentioned carbon can be measured by the line analysis and field analysis by EPMA. The EPMA analysis result of the carbon concentration in the concentration layer of that (a) to which the carbon atom carried out osmosis processing of the SUS316 material at 480 degrees C for 16 hours, the thing (b) which carried out after [ osmosis processing ] pickling processing at 450 degrees C, and the thing (c) which carried out carburization processing at 600 degrees C is shown in drawing 9 - drawing 11. What carried out osmosis processing at 480 degrees C which is a typical temperature requirement in this invention -- what carried out osmosis processing at (a) [ drawing 9 ] and 450 degrees C -- in (b [ drawing 10 ]), the maximum carbon concentration has reached to no less than 1.8 - 2.0% of the weight. On the other hand, the thing which carried out carburization processing at 600 degrees C -- (c [ drawing 11 ]) -- setting -- the maximum carbon concentration -- about 1.03 % of the weight and a low (the peak on the front face of the maximum senses an affix). Thus, in this invention, it is the feature that the carbon concentration of a concentration layer is very high, and it has become the cause in which the concentration layer of a high degree of hardness is formed. In addition, in this invention, in the concentration layer formed, the place where carbon concentration becomes the maximum is the maximum front face so that clearly also from the EPMA analysis result of drawing 9 - drawing 11.

[0024] Although the maximum carbon concentration of this front face changes with the carbon potentials of the controlled atmosphere in the case of osmosis processing, in the concentration layer

formed of processing at 400-500 degrees C which is the temperature field suitably carried out by this invention, it turns out that it reaches to 1.2 - 2.6% of the weight at the maximum. This numeric value shows the numeric value higher than 1.7 % of the weight which is the dissolution limit of the carbon to the austenite phase of the pure iron in 1100 degrees C. in addition -- although the carbon concentration in the carburization layer formed when the stainless steel which contains chromium so much is generally carburized above 600 degrees C may also be a maximum of 1.5% or more -- the carbon in this case -- all -- above-mentioned Cr 23C6 etc. -- it deposits as carbide and hardly existing is known for the state where it dissolved in the grid of an austenite phase like [ in the case of this invention ], in reference As an example, this invention persons indicate the lattice constant at this time to be X diffraction data when carrying out carburization processing at 600 degrees C to SUS316 stainless-steel material at drawing 8 . the stainless steel material which carried out carburization processing at 600 degrees C so that clearly from drawing -- Cr 23C6 It turns out that the peak has appeared.

[0025] Next the concentration layer of the above carbon is made to form in the front face of the metal goods which consist of austenite stainless steel, and how to manufacture the high corrosion resistance metal goods of this invention is explained.

[0026] It is performed that the high corrosion resistance metal goods of this invention make a carbon atom permeate with the muffle furnace shown in drawing 1 . drawing 1 -- setting -- 1 -- a muffle furnace and 2 -- the coat and 3 -- a heater and 4 -- a content machine and 5 -- a gas introduction pipe and 6 -- for a vacuum pump and 14, as for a bomb and 17, an exhaust gas processor, and 15 and 16 are [ an exhaust pipe and 7 / a motor, the cage of the product / 8 / 11 / a fan and ] made from a wire gauze, and 13 / a flowmeter and 18 / bulbs

[0027] In making a carbonaceous concentration layer form in the metal goods formed from austenite stainless steel in the above-mentioned muffle furnace 1, fluoride processing is performed first and, subsequently it performs osmosis processing of a carbon atom. namely, the inside of the above-mentioned muffle furnace 1 -- the austenite stainless steel product 10 -- putting in -- a bomb 16 -- passage -- connecting -- NF<sub>3</sub> etc. -- fluoride processing is performed, introducing fluorine system gas in the above-mentioned muffle furnace 1, and heating it Subsequently, the gas is pulled out in an operation of a vacuum pump 13 from an exhaust pipe 6, the detoxication is carried out within the exhaust gas processor 14, and it emits outside. Next, a bomb 15 is connected to passage, carburization nature gas is introduced and heated in a muffle furnace 1, and osmosis processing of carbon is performed. Gas is discharged outside via an exhaust pipe 6 and the exhaust gas processor 14 after it. A carbon atom permeates the austenite phase of a base material by this work of a series of, and a carbonaceous concentration layer is formed.

[0028] If it explains in more detail, first, austenite stainless steel will be fabricated to a desired product configuration, this austenite stainless steel product will be inserted in the above-mentioned muffle furnace 1, and it will heat at 300-400 degrees C under nitrogen atmosphere. then, NF<sub>3</sub> etc. -- fluorine system gas is introduced in a furnace, it holds for 10 - 30 minutes in the state, the fluoride of the front face of an austenite stainless steel product is carried out, a surface passive-state coat is once destroyed, and a product front face is activated (above, fluoride processing) Thus, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formed in the front face of an austenite stainless steel product by processing an austenite stainless steel product under fluorine system gas atmosphere The included passive-state coat changes to a fluoride film. It is expected that this fluoride film makes osmosis of a carbon atom easy compared with the above-mentioned passive-state coat, and it is guessed that the front face of austenite stainless steel is what will be in the easy surface state of osmosis of a carbon atom by the above-mentioned fluoride processing.

[0029] As fluorine system gas used for the above-mentioned fluoride processing, it is the above NF<sub>3</sub>. These are independent, or it is not limited, but the fluorine compound gas which consists of F<sub>2</sub>, HF, BF<sub>3</sub>, CF<sub>4</sub>, SF<sub>6</sub>, ClF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, WF<sub>6</sub>, CHF<sub>3</sub>, and SiF<sub>4</sub> grade is raised, and they are used, combining them two or more sorts. Moreover, other fluorine system gas containing a fluorine (F) can be used as the above-mentioned fluorine system gas into a molecule in addition to these gas. Moreover, F<sub>2</sub> which made such fluorine compound gas pyrolyze with pyrolysis equipment, and made it generate Gas and F<sub>2</sub> made beforehand Gas can also be used as the above-mentioned fluorine system gas. Such fluorine compound

gas and F2 Mixed use of the gas is carried out by the case. And the above-mentioned fluorine compound gas and F2 Fluorine system gas, such as gas, is usually N<sub>2</sub>, although it can also use only by it. It is used diluting with inert gas, such as gas. Concentration of fluorine system gas own [ in such diluted gas ] is capacity criteria, for example, is 10000-100000 ppm, and is 30000-50000 ppm more preferably 20000-70000 ppm. NF<sub>3</sub> which having practicality most as this fluorine system gas mentioned above it is . This NF<sub>3</sub> It is gas-like in ordinary temperature, and is because it is advantageous in respect of safety, operability, use efficiency, etc. since chemical stability is high and handling is easy.

[0030] Although fluoride processing temperature has optimal 300-400 degrees C, if it does not take that the use efficiency of fluorine system gas gets worse somewhat into consideration, even if it is 400-500 degrees C, there is no especially un-arranging.

[0031] Subsequently, after stopping fluorine system gas after the above-mentioned fluoride processing, carrying out the temperature up of the inside of a furnace to further 450-480 degrees C, blowing carburization nature gas (for example, CO:20 volume %, H<sub>2</sub>:30 volume %, CO<sub>2</sub>:1 volume %, remainder:N<sub>2</sub> mixed gas) and holding for 3 to 20 hours, it takes out from a furnace (above, osmosis processing of carbon). If it falls rather than the austenite stainless steel material whose corrosion resistance of the concentration layer of the carbon formed of osmosis processing is a base material when this osmosis processing temperature exceeds 500 degrees C and temperature goes up further, corrosion resistance will deteriorate rapidly. Therefore, 500 degrees C or less of things preferably processed by the 400-480-degree C temperature requirement are required. In addition, since a carbonaceous diffusion rate becomes slow at less than 400 degrees C, the processing time starts very long and is not desirable in respect of cost etc.

[0032] As carburization nature gas used for the above-mentioned osmosis processing, it is CO and H<sub>2</sub>. It is not what will be limited especially if it is gas of the included carburization nature. CO+H<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub> The so-called component of mixed gas and the RX gas [RX gas which mixed and carried out conversion of the air to hydrocarbon gas is CO:23 volume % + CO<sub>2</sub>:1 volume % + H<sub>2</sub>:31 volume % + H<sub>2</sub>O:1 volume % + remainder: N<sub>2</sub>] etc. is sufficient. moreover -- suitably -- C -- three H<sub>8</sub>, C<sub>3</sub> H<sub>6</sub>, and C<sub>2</sub> H<sub>4</sub> etc. -- you may use hydrocarbon gas

[0033] HF+HNO<sub>3</sub> warmed at 50-70 degrees C after the end of the above-mentioned osmosis processing next It floods with a solution for 30 minutes, and pickling processing is carried out (finishing processing). By this pickling processing, the front face of the austenite stainless steel product discolored black in the above-mentioned osmosis processing becomes the appearance equipped with photoluminescent [ the / as a base material / almost same ]. And even if it performs this pickling processing, there is almost no influence in concentration layer thickness. Here, it is HF+HNO<sub>3</sub>. The concentration of a solution is HF:1-7 % of the weight +HNO<sub>3</sub>. : About 10 - 20 % of the weight is desirable. In addition, as pickling processing after osmosis processing, it is HF+HNO<sub>3</sub>. It does not restrict to the soak cleaning processing by the solution, and is HCl+HNO<sub>3</sub>. A solution and HNO<sub>3</sub> A solution and H<sub>2</sub> SO<sub>4</sub>+HNO<sub>3</sub> The soak cleaning processing using the solution etc. is sufficient. Here, it is HCl+HNO<sub>3</sub>. The concentration of a solution is HCl:5-20 % of the weight +HNO<sub>3</sub>. : About 15 - 40 % of the weight is desirable, and it is HNO<sub>3</sub>. The concentration of a solution has about 10 - 30 desirable % of the weight. In addition, as solution temperature of the solution used for the above-mentioned pickling processing, not only 50-70 degrees C but 70 degrees C or more are sufficient, and 50 or less are sufficient. Moreover, as finishing processing, even if it is not pickling processing, mechanical polish, chemical polishing, or electrolytic polishing is sufficient. If it takes out in the atmosphere after this finishing processing, a passive-state coat will be again formed on the surface of metal goods.

[0034] By a series of above processings, the austenite stainless steel product with which the concentration layer of carbon with a depth of 5-50 micrometers was formed is obtained from a front face.

[0035] Although the osmosis processing temperature which carbon is made to permeate in this invention is 400 degrees C - 500 degrees C, since it does not metamorphose into an austenite at the low temperature (below A1 transformation point) of 600 degrees C or less in common carbon steel or common alloy steel but most is presenting the ferrite and the pearlite phase, carbon hardly dissolves and



carbonaceous osmosis is not performed, either. On the other hand, in austenite stainless steel, although an austenite phase is presented also at the above low temperature, at low temperature 500 degrees C or less, the firm passive-state coat is formed and diffusion osmosis of the nitrogen (N) to the inside of steel and carbon (C) is prevented. Moreover, since an atomic radius is large and an affinity with chromium is moreover also small compared with nitrogen, compared with nitrogen, diffusion osmosis into a base material is difficult for carbon. Therefore, even if it is austenite stainless steel, at low temperature 500 degrees C or less, carburization is not usually performed too. Moreover, CO+H<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub> used as carburization nature gas at the above low temperature Mixed gas and CO+CO<sub>2</sub> CO contained in mixed gas etc. produces the so-called BUDOA reaction of (2 CO→CO<sub>2</sub>+C), and there is a problem that carbon deposits and a furnace wall etc. is polluted in a furnace. Osmosis processing of the carbon in these above low temperature since like was not performed at all. In this invention, such technical common sense was broken, the front face of an austenite stainless steel product was activated by performing pretreatment which used the above fluorine system gas, and it succeeded in manufacturing the metal goods with which the carbonaceous concentration layer was formed.

[0036] The depth of the concentration layer of the above-mentioned carbon is determined by the processing time and processing temperature in the case of the above-mentioned osmosis processing. From big influence not winning popularity, if the maximum carbon concentration in the maximum front face has the depth (namely, depth of penetration of a carbon atom) of the above concentration layer to some extent, if there are 5-15 micrometers of the depth of a concentration layer from a corrosion-resistant viewpoint, it will be thought that it is enough. Moreover, the above-mentioned concentration layer caused grid distortion by invasion dissolution of a carbon atom, and has hardened, and if it is a concentration layer with a depth of 15-50 micrometers, surface hardness will reach about 850 to 950 Hv in micro Vickers. Therefore, what carried out the solution treatment beforehand before osmosis processing of carbon has a low core part degree of hardness, and when it is metal goods with weak intensity, as for the direction which made the above-mentioned concentration layer deep, it is desirable in the meaning which prevents the injury on a product etc.

[0037] The concentration layer of the above-mentioned carbon is easily observable by \*\*\*\*\*ing by strong etching reagents, such as an aqua regia, with the usual metaloscope. SUS316 material is used for drawing 2 and it is NF3+N<sub>2</sub>. Gas atmosphere performs fluoride processing for 15 minutes at 350 degrees C, and it is CO:21 volume % + H<sub>2</sub> : 31 volume % + CO<sub>2</sub> : 5 volume % + remainder N<sub>2</sub> It is the cross-section microphotography which \*\*\*\*\*ed and expanded the sample which performed osmosis processing of carbon at 480 degrees C by gas atmosphere for 12 hours by 600 times after cutting and polish. From the drawing bottom, the base material, the concentration layer, and the resin for embedding (black portion) are shown. The carbonaceous concentration layer is formed in 28 micrometers of surface layers as drawing shows.

[0038] Moreover, the organization state of the concentration layer of the above-mentioned carbon can be grasped with an X-ray diffraction method (X-ray Diffraction). The result which compared the example of a diffraction result with the unsettled austenite stainless steel material which is a base material is shown in drawing 3. That is, in drawing 3, (A) is the X diffraction chart of an SUS316 material unsettled article, and although (B) performed pickling processing after osmosis processing for SUS316 material at 480 degrees C, it is an X diffraction chart. If the peak position (peak shown by O in drawing) of the austenite phase of each chart is compared as the comparison result of these X diffraction charts shows, the peak of the austenite phase of what performed finishing processing after osmosis processing at 480 degrees C (B) will be shifted to a low angle side (left-hand side) rather than the peak of unsettled material (A). That is, it is clear to an austenite phase from this that the above-mentioned osmosis processing article's (B)'s lattice strain has arisen. This lattice strain expands to directions [ grid ], when carbon carried out invasion dissolution at high concentration, and this distortion is considered to stiffen the concentration layer. In addition, the above-mentioned X diffraction was performed under the conditions of 50kV, 200mA, and Cu target using RINT1500 equipment.

[0039] And the above-mentioned concentration layer has a completely different property from the carburization hardening layer obtained by the usual carburization processing in an elevated temperature



of 700 degrees C or more. The amount of [ , such as a grain boundary and transposition, ] defective part deposits as carbide in the superfluous carbon which cannot dissolve although it permeated when the solubility of the carbon to the austenite phase which is a host phase of austenite stainless steel was generally low and carburization processing was performed at the elevated temperature of 700 degrees C or more. In such a case, it can check that stable carbide, such as Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, and Fe<sub>3</sub>C, deposits according to an X diffraction. that is, the concentration layer of the carbon of the high corrosion resistance metal goods of this invention is shown in the X diffraction chart (B) of drawing 3 -- as -- Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> and Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> etc. -- the chromium carbide of a crystalline substance does not deposit, but it is the same austenite phase as a base material, and the lattice constant is increasing about about 2% rather than that of a base material On the other hand, as mentioned above, in the carburization hardening layer processed at the elevated temperature, since the carbon which permeated reacts with chromium etc. and carbide is formed, even if a lattice constant hardly changes with a base material or increases, it is only 0.02% (refer to drawing 8 ).

[0040] Moreover, HF+HNO<sub>3</sub> warmed at 50-60 degrees C in what was processed at the elevated temperature of 700 degrees C or more If it floods with a solution, a carburization layer will dissolve and disappear in about ten minutes. On the other hand, with the high corrosion resistance metal goods of this invention, it is above-mentioned HF+HNO<sub>3</sub>. Even if it floods with a solution, the thickness of a concentration layer hardly changes. This shows that the concentration layer of the carbon of the high corrosion resistance metal goods of this invention has high corrosion resistance.

[0041] Below, the corrosion resistance of the high corrosion resistance metal goods of this invention is explained. The corrosion resistance of austenite stainless steel is the property of the passive-state coat formed in a front face, especially Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in a coat. It is thought that it is dependent on the concentration of a part or homogeneity. These are considered to be influenced not only by alloy composition of a base material but by the heterogeneity of the organization directly under a passive-state coat based on a processing history etc. the high corrosion resistance metal goods of this invention make a base material an austenite phase, and since the carbonaceous concentration layer is formed in the surface layer of osmosis of a carbon atom, a high-concentration carbon band is formed directly under a passive-state coat, and it is thought that the corrosion resistance which was markedly alike and was superior to the austenite stainless steel which is a base material as the result is demonstrated

[0042] For example, the measurement result of an anode polarization curve with the sample which carried out osmosis processing at 480 degrees C for 12 hours is indicated to be the unsettled material of SUS316 to drawing 4 and drawing 5 at this SUS316, respectively. As for the sample in which unsettled material carried out osmosis processing to the peak (E in : drawing 4 which says the field which an active-state field is a field where current increases rapidly with elevation of potential when anode polarization is carried out, and steel dissolves with an active state) of a clear active-state field being shown, and the carbonaceous concentration layer was formed, the peak of an active-state field is hardly seen as drawing shows. Moreover, an osmosis processing article is \*\* to unsettled material being - 280mV also about natural electrode potential (D of :illustration which is the natural corrosion potential of steel) as far as 10mV. that the sample in which the concentration layer was formed tends [ very ] to form a passive-state coat from these things compared with unsettled material, and a carbonaceous concentration layer -- a base material -- \*\* -- it became clear that it is a metal texture In addition, measurement of an anode polarization curve was performed on condition that the following.

条件：試験液 : 5 %H<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> 溶液

試験温度 : 30 ± 0.5 °C

掃引速度 : 20 mV/min

N<sub>2</sub> 脱気 : 高純度液体窒素 1 時間以上

[0043] Moreover, the measurement result of the pitting potential of the sample in which osmosis processing was carried out to the unsettled material of SUS304 material and this SUS304 material at 460 degrees C for 12 hours, and the carbonaceous concentration layer was formed is shown in drawing 6 . If

potential is gradually raised as drawing shows, at unsettled material, current density will rise rapidly with the potential around about 240mV. On the other hand, there is no elevation of current density rapid to about 920mV with an osmosis processing article far more expensive than the case of the above-mentioned unsettled material. That is, since it is thought that pitting occurs when current density rises rapidly in this measurement, the high corrosion resistance metal goods of this invention show that it is improved remarkably about the pitting-proof nature made into the weak point in austenite stainless steel material. In addition, measurement of pitting potential is JIS. It carried out on the conditions specified to 0577.

[0044] In addition, although based on shifting to osmosis processing of carbon immediately after fluoride processing in this invention, depending on the case, it is NH<sub>3</sub> after fluoride processing and in a controlled atmosphere as middle processing. Gas can be added and heating maintenance can also be carried out for 10 - 30 minutes. The effect that the osmosis processing of carbon performed by this middle processing following this at least is stable etc. is confirmed. as the above-mentioned middle processing temperature -- crystallinity -- it is desirable for to process at low temperature to be desired and to carry out in the range which is 400-480 degrees C so that generation of CrN may be eliminated When what performed this middle processing is analyzed by EPMA, after osmosis processing of carbon is completed, carbon is overlapped very much at the surface section, the existence is accepted, the concentration is as low as about 0.5 - 1%, and, in many cases, the nitrogen (N) which permeated is HF-HNO<sub>3</sub>. Since it is removed by the pickling processing (finishing processing) by the solution etc., there is no \*\*\*\*\* in the corrosion resistance of this invention about a bad influence.

[0045]

[Effect of the Invention] Thus, according to this invention, by using the cheap general-purpose type stainless steel near basic composition, and making a carbonaceous concentration layer form in the front face, it excels chemical-resistant and acid resistance, corrosion resistance in sea water, and the metal goods that have high corrosion resistance can be obtained cheaply. Therefore, it is useful to various machine parts, such as the machine part which are used in a general industrial field from fasteners, such as a bolt, a nut, and a screw thread, i.e., various kinds of shafts and an impeller, bearing, springs, and bulb parts. Moreover, it is promising as an object for machine parts especially used for fields, such as a food machine, a chemical processing plant, and semiconductor industry.

[0046] In addition, in this invention, the target steel type is not restricted to cheap general-purpose type stainless steel, such as SUS304 and SUS316. That is, the high corrosion resistance metal goods of this invention demonstrate the outstanding corrosion resistance by making the concentration layer of the carbon which has the corrosion resistance more than the austenite stainless steel which is a base material form. Therefore, by using corrosion-resistant good austenite stainless steel as a base material rather than the above-mentioned general-purpose type stainless steel of SUS317 and SUS310 grade, a corrosion-resistant good concentration layer can be made to be able to form rather than the base material, and the further excellent corrosion resistance can also be demonstrated.

[0047] Below, an example is explained.

[0048]

[Example 1] Board thickness was rolled out to 2.5mm, and two or more pieces of SUS316 (Cr content : 18.3-% of the weight, nickel content : 12.4-% of the weight, Mo content : 2.5-% of the weight, the remainder : Fe) board were prepared for the piece of SUS304 (Cr content : 18.1-% of the weight, nickel content : 7.9-% of the weight, C content : 0.08-% of the weight, the remainder : Fe) board and row which were cut to 15mmx15mm, respectively. Moreover, after heating a part of above-mentioned piece of SUS304 board at 1020 degrees C by the vacuum furnace, it is quenched, it performs a solution treatment, and presented the austenite phase. In addition, as for the piece of SUS304 board which does not perform a solution treatment, the ferrite deposits with strip processing. Moreover, as for the piece of SUS316 board, after the above-mentioned strip processing is presenting the austenite phase. When the degree of hardness of the piece of these boards was measured, the rolling article of SUS304 was [ the solution-treatment article of Hv290 and SUS304 of the rolling article of Hv250 and SUS316 ] Hv140.

[0049] Next these pieces of a board are inserted in the furnace shown in drawing 1 , and it is N2. 10

volume %NF<sub>3</sub>+90 volume %N<sub>2</sub> after heating at 350 degrees C under atmosphere Mixed gas was blown for 15 minutes and fluoride processing was performed. After it and N<sub>2</sub> The temperature up was carried out to 480 degrees C under atmosphere, and it took out, after holding for 12 hours and performing osmosis processing of carbon. 3.5 % of the weight HF+15 % of the weight HNO<sub>3</sub> warmed at 65 degrees C after it It flooded with the solution for 40 minutes, and finishing processing was performed. By this finishing processing (pickling), the osmosis processing article which was presenting black came to present metal appearance equivalent to the unsettled article of a basis. The result which measured the concentration layer depth of the surface hardness after [ osmosis processing ] pickling before of the piece of these boards and after pickling (micro Vickers : Hv) and carbon is shown in the following table 1.

[0050]

[Table 1]

母材の種類	浸透処理後酸洗前		酸洗後	
	硬度	濃化層深さ	硬度	濃化層深さ
SUS304固溶化处理品	780	28 $\mu$ m	720	25 $\mu$ m
SUS304圧延品	980	25 $\mu$ m	450	7 $\mu$ m
SUS316圧延品	900	30 $\mu$ m	890	29 $\mu$ m

[0051] That [ corrosion resistance's ] to which what carried out osmosis processing at the rolling article of SUS304 performed osmosis processing since the ferrite deposited with strip processing at the base material is also bad, and the concentration layer depth is decreasing to 1/3 or less abbreviation by pickling after osmosis processing so that clearly from the result of the above-mentioned table 1. On the other hand, since what carried out osmosis processing does not have a deposit of a ferrite in a base material and the austenite phase was presented to the SUS304 solution-treatment article and the SUS316 rolling article, the corrosion resistance of a concentration layer is good, and it turns out that the concentration layer depth is hardly decreasing also by pickling after osmosis processing.

[0052] Next, it flooded with 20% sulfuric acid warmed at 50 degrees C about the piece of SUS304 rolling \*\*\*\*\*, and the reduction weight in which the weight of the piece of a board decreases with the immersing passage of time was measured. The result is shown in drawing 7 . When the unsettled article of an SUS304 solution-treatment article is immersed for 20 hours or more so that clearly from the result of drawing 7 , it is 500 g/m<sup>2</sup>. For what performed osmosis processing in the SUS304 solution-treatment article although there was reduction of the above weight, the reduction weight after being 24-hour immersed is about 220 g/m<sup>2</sup>. It was 1/2 or less [ of an unsettled article ]. Moreover, that to which, as for the unsettled article of an SUS316 rolling article, the reduction weight after being 24-hour immersed performed osmosis processing in the SUS316 rolling article to having been about 420 g/m<sup>2</sup> did not almost have reduction in a weight. thus, it turns out that what performed osmosis processing in the SUS304 solution-treatment article and the SUS316 rolling article is markedly boiled rather than the unsettled piece of a board which does not perform osmosis processing, and good corrosion resistance is shown

[0053]

[Example 2] The elasticity article of SUS304 (Cr content : 18.5 % of the weight, nickel content : 8.5 % of the weight, C content : 0.08 % of the weight, the remainder : Fe) plate generally marketed (base material degrees of hardness 170-Hv 180), Two or more thickness 2mmx10mmx10mm pieces of a board

were prepared, respectively from SUS316 (Cr content : 17 % of the weight, nickel content : 13.5 % of the weight, Mo content : 2.5 % of the weight, C content : 0.06 % of the weight, the remainder : Fe) plate (base material degrees of hardness 210-Hv 230). In the furnace shown in drawing 1 , the temperature up of these parts is carried out to 440 degrees C, and it is NF<sub>3</sub> : 10 volume % + N<sub>2</sub> : 90 volume % mixed gas was blown for 25 minutes, and fluoride processing was performed. Subsequently, H<sub>2</sub> : 32 volume % + CO : 20 volume % + CO<sub>2</sub> : 1 volume % + remainder: N<sub>2</sub> Carburization nature gas was introduced, and it took out, after holding for 8 hours and carrying out osmosis processing of carbon. 4 % of the weight HF + 15 % of the weight HNO<sub>3</sub> warmed at 55 degrees C next After flooding with a solution for 20 minutes, when the surface state was investigated, in the piece of SUS304 board, the concentration layer depth was 8 micrometers and surface hardness was Hv380. In the piece of SUS316 board, the concentration layer depth was 12 micrometers and surface hardness was Hv550. 15% of the weight of HNO<sub>3</sub> warmed at 65 degrees C after performing polish finishing according these osmosis processing article and an unsettled article to diamond paste Passivation processing was performed with the solution and it considered as the \*\*\*\*\* sample. Next, the physiological saline (0.5-% of the weight NaCl solution warmed at 37 degrees C) was prepared, each sample was immersed for one week, and the elution situation of a metal ion was investigated by atomic absorption analysis. The result is shown in the following table 2.

[0054]

[Table 2]

単位 : (p. p. m)

	母材の種類	N i	F e	C r	M o
未 処 理	S U S 3 0 4	0. 7	6. 2	--	--
	S U S 3 1 6	0. 8	7. 1	--	0. 1
実 施 例	S U S 3 0 4	0. 2	1. 2	--	--
	S U S 3 1 6	0. 0 5	0. 6	--	--

[0055] An unsettled article is understood that there is much elution of Fe ion and nickel ion compared with this invention article so that clearly from the result of the above-mentioned table 2. That is, it turns out that corrosion resistance of metal goods of this invention is improving rather than the unsettled article (namely, base material) by osmosis processing.

[Translation done.]